

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/48876	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 01794	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/03/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/03/1998
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT .et. al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G69/00 C08K5/3435

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91 03511 A (SANDOZ) 21. März 1991 (1991-03-21) Ansprüche 1,2,9; Beispiele 1-3,6,9,11,15,23,35 ---	1,11-14
A	DE 43 03 138 A (SANDOZ) 11. August 1994 (1994-08-11) Seite 2, Zeile 30 - Zeile 50 Seite 3, Zeile 16 - Zeile 18 ---	1,11
A	DE 32 33 953 A (HÜLS AG) 15. März 1984 (1984-03-15) Seite 5, Zeile 20 - Zeile 25 ---	1,11
A	WO 97 49751 A (BASF) 31. Dezember 1997 (1997-12-31) Ansprüche 1,3 ---	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 332 761 A (PENNWALT CORP.) 20. September 1989 (1989-09-20) Ansprüche 1,15 ----	1
A	US 4 234 700 A (RODY ET AL.) 18. November 1980 (1980-11-18) Spalte 8, Zeile 30 - Zeile 33 Spalte 11, Absatz 6	1,11
X	Spalte 13, Zeile 2 - Spalte 14, Zeile 3 -----	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01794

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9103511	A	21-03-1991	DE 3930089 A	21-03-1991
			DE 3932912 A	11-04-1991
			BG 61860 B	31-07-1998
			CN 1045109 A, B	05-09-1990
			DE 69007092 D	07-04-1994
			DE 69007092 T	21-07-1994
			DE 69025963 D	25-04-1996
			DE 69025963 T	21-11-1996
			DE 69032665 D	22-10-1998
			DE 69032665 T	25-02-1999
			EP 0379470 A	25-07-1990
			EP 0461206 A	18-12-1991
			EP 0618256 A	05-10-1994
			ES 2087141 T	16-07-1996
			ES 2120545 T	01-11-1998
			HK 34797 A	27-03-1997
			JP 2265966 A	30-10-1990
			JP 4501881 T	02-04-1992
			TR 28862 A	23-09-1997
			US 5470921 A	28-11-1995
DE 4303138	A	11-08-1994	NONE	
DE 3233953	A	15-03-1984	NONE	
WO 9749751	A	31-12-1997	DE 19625287 A	02-01-1998
EP 332761	A	20-09-1989	US 5013777 A	07-05-1991
			AU 2734088 A	29-06-1989
			CA 1328870 A	26-04-1994
			JP 2001765 A	08-01-1990
			US 5162405 A	10-11-1992
US 4234700	A	18-11-1980	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

F TENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 10 November 1999 (10.11.99)	
International application No. PCT/EP99/01794	Applicant's or agent's file reference 0050/48876
International filing date (day/month/year) 18 March 1999 (18.03.99)	Priority date (day/month/year) 20 March 1998 (20.03.98)
Applicant BREINER, Ulrike et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 24 September 1999 (24.09.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer F. Baechler Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3662
Translation
1714

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/48876	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/01794	International filing date (day/month/year) 18 March 1999 (18.03.99)	Priority date (day/month/year) 20 March 1998 (20.03.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 69/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 24 September 1999 (24.09.99)	Date of completion of this report 09 May 2000 (09.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

09/646183

M

RECEIVED
TEC 12
TECHNOLOGY CENTER 1100
RECEIVED
TEC 7
TECHNOLOGY CENTER 1700

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/01794

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-14, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-13, filed with the letter of 16 February 2000 (16.02.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/01794

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Novelty

WO-A-97/49751, or (1), cf. Claim 1, describes polycondensation products with piperidyl groups for the stabilization of plastics with regard to light, heat and oxygen. The polycondensation products from Claim 1 of (1) where X is amine (as one of three options) are polyamides.

The method as per present Claim 1 differs from (1) in that, first of all, the piperidine compounds are added to the starting monomers or to the polymerizing mixture, and they themselves are not the starting monomer as in (1). Also, according to the application, the bridge between the piperidyl groups in the additive is saturated, whereas in (1) it is olefinically unsaturated.

WO-A-91/03511, or (2), cf. page 5 last paragraph, page 6 last paragraph, example 1, table 1: examples 3 to 12, examples 15 to 20; table 2: examples 23 and 35; example 54; also describes the production of polyamides with enhanced light, heat and water resistance and stability in the presence of compounds containing, for example, two piperidyl groups and a bridge that has amide-forming groups in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

addition to triazine.

The method as per present Claim 1 differs from (2) in its absence of such a heteroaromatic triazine bridge.

DE-A-3233953, or (3), describes a carbon amide-containing molding compound that has enhanced light stability and a portion of bis-piperidyl compounds as an additive. These piperidyl compounds include both those containing amide-forming groups as per Claim 1 of the application and those without amide-forming groups. According to the example the additives are added to the finished polyamide. Another option, however, is to add them before and during polymerization (cf. page 5, line 22 of (3)). The present method as per present Claim 1 differs from (3) in that (3) does not contain a specific embodiment wherein piperidine derivatives with amide-forming groups are added before or during polymerization.

DE-A-4303138, or (4), cf page 3 line 2, example, claim 3, describes polyamides as substances used to improve melt viscosity that contain, for example, bis-piperidyl-triazine compounds. The addition of these compounds during polymerization is also envisaged as another option.

The subject matter of present Claim 1 differs in the absence of triazine bridges in the additive.

Thus the subject of the application of the current Claims 1-13 may be viewed as being novel (PCT Article 33(2)).

2. Inventive Step

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The goal of the present application is seen as making a method for production of polyamides available, wherein the polyamides are highly water, heat and light-resistant and have a large portion of built-in sterically hindered amine groups, without reducing the potential for aftercondensation (cf. page 2, lines 34 to 43; page 11, line 6; and page 14, lines 25 to 27). In view of this goal, the documents cited in the application on page 2, lines 34 to 38 are to be viewed as the closest prior art because they also pertain to the incorporation, during polymerization, of piperidine derivatives with amide-forming groups. The compounds described therein have, however, amide-forming groups in the 4 position.

Considering the effects of the claimed piperidine additives demonstrated in the application, and especially considering higher rates of incorporation not resulting in a reduction of the potential for aftercondensation or water resistance, the subject does not appear to be obvious. Also, the subject is not obvious vis-à-vis the other publications, especially (2), because these publications do not concern the present problem of an increased rate of incorporation of piperidine compounds during polymerization without reducing the potential for aftercondensation and enhanced water resistance. Therefore the present subject of application may be considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3. In table 3 it is not clear why, at the same number of moles, 0.2 mol%, a lower weighed-in-quantity was calculated, namely 0.140g, for the piperidine compound having the higher MW than for the amino piperidine having the lower MW.
4. It is necessary to acknowledge (2), at least, due to its relevance to the evaluation of inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/48876	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01794	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/03/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/03/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G69/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT.et.al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragt Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

I ☒ Grundlage des Berichts
II ☐ Priorität
III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/09/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.05.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ast, W Tel. Nr. +49 89 2399 8669 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01794

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-14 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 eingegangen am 17/02/2000 mit Schreiben vom 16/02/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

sieh Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V:

1. Neuheit

WO-A-97/49751 (1) vgl. A 1, beschreibt Polykondensate mit Piperidylgruppen zur Stabilisierung von Kunststoffen hinsichtlich Licht, Wärme und Sauerstoff. Die Polykondensate von Anspruch 1 von (1) mit der Bedeutung X gleich Amin (als eine von 3 Alternativen) sind Polyamide.

Das Verfahren gemäß geltendem Anspruch 1 unterscheidet sich von (1) zunächst dadurch, daß die Piperidinverbindungen den Ausgangsmonomeren des Polyamids bzw. dem polymerisierenden Gemisch zugesetzt werden und nicht wie in (1) selbst das Ausgangsmonomer sind. Außerdem ist anmeldungsgemäß im Additiv die Brücke zwischen den Piperidylgruppen gesättigt, während sie in (1) olefinisch ungesättigt ist.

WO-A-91/03511 (2) vgl. S 5 letzter Abs., S 6 letzter Abs., Bsp. 1, Tab. 1: Bsp.3-12,15-20, Tab. 2: Bsp.23,35; Bsp. 54, beschreibt ebenfalls die Herstellung von Polyamiden mit verbesserter Licht-, Hitze- und Naßfestigkeit und -Stabilität in Gegenwart von Verbindungen mit z.B. 2 Piperidylgruppen und einer Brücke, die neben Triazin amidbildende Gruppen aufweist.

Das Verfahren gemäß geltendem Anspruch 1 unterscheidet sich von (2) durch die Abwesenheit einer solchen heteroaromatischen Triazinbrücke.

DE-A-3233953 (3) beschreibt carbonamidhaltige Formmassen mit verbesserter Lichtstabilität und einem Anteil Bis-Piperidylverbindungen als Additive. Diese Piperidyl-Verbindungen umfassen sowohl solche mit amidbildenden Gruppen gemäß Anspruch 1 der Anmeldung als auch solche ohne amidbildende Gruppen. Gemäß Beispiel werden die Additive dem fertigen Polyamid zugesetzt.

Sie können aber auch als eine Variante vor und während der Polymerisation zugegeben werden (vgl. S 5 Z 22 der (3)).

Das vorliegende Verfahren gemäß geltendem Anspruch 1 unterscheidet sich von (3) dadurch, daß (3) keine spezifische Ausführungsform enthält, bei der Piperidinderivate mit amidbildenden Gruppen vor oder während der Polymerisation zugesetzt werden.

DE-A-4303138 (4) vgl. S 3 Z 2, Beispiel, A 3, beschreibt Polyamide als Schmelzviskositätsverbesserer, die z.B. Bis-Piperidyl-triazin-Verbindungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)

enthalten. Als Variante ist der Zusatz dieser Verbindungen während der Polymerisation vorgesehen.

Der Gegenstand von vorliegendem Anspruch 1 unterscheidet sich durch die Abwesenheit von Triazin-Brücken im Additiv.

Somit kann der Anmeldungsgegenstand von geltenden Ansprüchen 1-13 als neu angesehen werden (Art. 33(2) PCT).

2. Erfinderische Tätigkeit

Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung wird in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyamiden gesehen, wobei die Polyamide hohe Naßfestigkeit, Hitze- und Lichtstabilität sowie einen hohen Anteil eingebauter sterisch gehinderter Amingruppen ohne Verringerung des Nachkondensationspotentials besitzen (vgl. S 2 Z 34-43, S 11 Z 6, S 14 Z 25-27). Hinsichtlich dieser Aufgabe sind die in der Anmeldung auf S 2 Z 34-38 gewürdigten Dokumente als nächster Stand der Technik zu betrachten, da sie ebenfalls den Einbau von Piperidin-Derivaten mit amidbildenden Gruppen während der Polymerisation betreffen. Diese dort beschriebenen Piperidinverbindungen weisen allerdings die amidbildende Gruppe in 4-Position auf.

Im Hinblick auf die in der Anmeldung gezeigten Effekte der anmeldungsgemäßen Piperidin-Additive insbesondere hinsichtlich höherer Einbauraten ohne Senkung des Nachkondensationspotentials und der Naßfestigkeit scheint der Gegenstand nicht nahegelegt. Auch ist er gegenüber den übrigen Druckschriften insbesondere (2) nicht nahegelegt, da diese Druckschriften nicht das vorliegende Problem der gesteigerten Einbaurate von Piperidinverbindungen während der Polymerisation ohne Senkung des Nachkondensationspotentials und verbesserter Naßfestigkeit betreffen.

Dem vorliegenden Anmeldungsgegenstand kann somit auch eine erfinderische Tätigkeit zugesprochen werden (Art. 33(3) PCT).

VIII:

3. In Tab. 3 scheint nicht klar, wieso sich bei gleicher Molzahl von 0.2mol % für die Piperidinverbindung mit dem höheren MW eine niedrigere Einwaage, nämlich 0.140g, errechnet als für das Amino-Piperidin mit dem niedrigeren MW.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

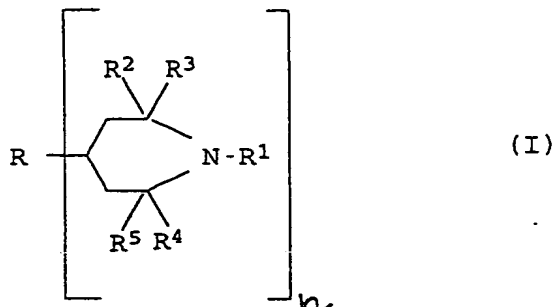
4. Wegen der Relevanz für die Beurteilung der erfinderischen Tätigkeit ist die Würdigung zumindest von (2) erforderlich.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11 17 02 00

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel (I)



R

ein C₁-bis C₂₀ aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoff
keine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4

gleiche oder
unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷
trägt,

R¹

H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶
mit

(5. Anspruch)
einfügen

R², R³, R⁴, R⁵
n

R⁶ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl
unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl
eine natürliche Zahl größer 1
bedeutet, und

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich
der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstan-
den werden, unterschiedlich oder gleich sind,

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden werden, gleich sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R¹ H ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die an einem Piperidin-Derivat befindlichen Substituenten R², R³, R⁴ und R⁵ gleich sind.

* wobei die Verbindung der Formel I den Ausgangsmonomeren oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt und durch Reaktion mindestens einer der GEÄNDERTES BLATT ruppen R⁷ an das Polyamid gekunden wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0050/48876

1 17.02.00

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei ein Substituent R^2 an einem Piperidin-Derivat eine Methyl-Gruppe ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei n gleich 2 ist.
- 5 ~~7.~~ Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei R7 ausgewählt ^{aus} ist der Gruppe bestehend aus $-(NHR^9)$, wobei R^9 H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate.
- 10 ~~7.8.~~ Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis ⁶ ~~7~~, wobei R eine Gruppe der Formel
 $-NH-R^8-NH-$
 15 mit R^8 Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist.
- 8 ~~8.~~ Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis ⁷ ~~8~~, wobei R die Gruppe
 $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-$ ist.
- 20 ~~9.~~ ^{10.} Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis ⁸ ~~9~~, wobei man die Polymerisation bzw. Polykondensation in Gegenwart von mindestens einem Pigment durchführt.
- 25 ~~11.~~ ¹⁰ Verwendung einer Verbindung (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis ⁹ ~~10~~ zur Herstellung von Polyamiden.
- 11 ~~12.~~ Polyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis ⁹ ~~10~~.
- 30 ~~12.~~ ^{13.} Verwendung eines Polyamids gemäß Anspruch ¹¹ ~~12~~ zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern.
- 13 ~~14.~~ Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper, 35 enthaltend ein Polyamid gemäß Anspruch ¹¹ ~~12~~.

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

An

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
Wissenschaftliche Information
ZDW/A - BAU C6
D-67056 Ludwigshafen
GERMANY

Patente, Marken u. Erfindungen

16. AUG. 1999

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG

(Regel 44.1 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/48876	Absendedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/08/1999
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/01794	WEITERES VORGEHEN siehe Punkte 1 und 4 unten
Ammelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et. al.	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/03/1999

1. ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.

Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:

Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?

Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35

Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

2. ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.

3. ☐ Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß

☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsbüro dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.

☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.

4. Weiteres Vorgehen: Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:

Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90^{bis} bzw. 90^{ter} vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.

Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.

Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsbüro vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswählerklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Philip Van Kalsbeek

CE

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.

Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu nummerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen, die anderen Ansprüche nicht neu nummeriert zu werden. Im Fall einer Neunummerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu nummerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (Fortsetzung)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:
Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. "Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:
"Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

"Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigefügt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim Internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.

Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/48876	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 01794	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/03/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/03/1998
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT.et.al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G69/00 C08K5/3435

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91 03511 A (SANDOZ) 21. März 1991 (1991-03-21) Ansprüche 1,2,9; Beispiele 1-3,6,9,11,15,23,35 ----	1,11-14
A	DE 43 03 138 A (SANDOZ) 11. August 1994 (1994-08-11) Seite 2, Zeile 30 - Zeile 50 Seite 3, Zeile 16 - Zeile 18 ----	1,11
A	DE 32 33 953 A (HÜLS AG) 15. März 1984 (1984-03-15) Seite 5, Zeile 20 - Zeile 25 ----	1,11
A	WO 97 49751 A (BASF) 31. Dezember 1997 (1997-12-31) Ansprüche 1,3 ----- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 332 761 A (PENNWALT CORP.) 20. September 1989 (1989-09-20) Ansprüche 1,15 ---	1
A	US 4 234 700 A (RODY ET AL.) 18. November 1980 (1980-11-18) Spalte 8, Zeile 30 - Zeile 33 Spalte 11, Absatz 6 X Spalte 13, Zeile 2 - Spalte 14, Zeile 3 -----	1,11
X		1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01794

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9103511 A	21-03-1991	DE 3930089 A	21-03-1991
		DE 3932912 A	11-04-1991
		BG 61860 B	31-07-1998
		CN 1045109 A,B	05-09-1990
		DE 69007092 D	07-04-1994
		DE 69007092 T	21-07-1994
		DE 69025963 D	25-04-1996
		DE 69025963 T	21-11-1996
		DE 69032665 D	22-10-1998
		DE 69032665 T	25-02-1999
		EP 0379470 A	25-07-1990
		EP 0461206 A	18-12-1991
		EP 0618256 A	05-10-1994
		ES 2087141 T	16-07-1996
		ES 2120545 T	01-11-1998
		HK 34797 A	27-03-1997
		JP 2265966 A	30-10-1990
		JP 4501881 T	02-04-1992
		TR 28862 A	23-09-1997
		US 5470921 A	28-11-1995
DE 4303138 A	11-08-1994	KEINE	
DE 3233953 A	15-03-1984	KEINE	
WO 9749751 A	31-12-1997	DE 19625287 A	02-01-1998
EP 332761 A	20-09-1989	US 5013777 A	07-05-1991
		AU 2734088 A	29-06-1989
		CA 1328870 A	26-04-1994
		JP 2001765 A	08-01-1990
		US 5162405 A	10-11-1992
US 4234700 A	18-11-1980	KEINE	

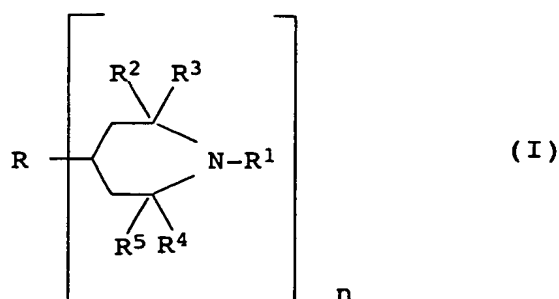
THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPLACED BY
ART 34 AMDT

14

We claim:

1. A process for preparing polyamides, which comprises
polymerizing starting monomers or starting oligomers in the
presence of at least one compound of the formula (I)



where

R is a functional group R^8 which bears 1-4 identical or different amide-forming groups R^7 ,
 R^1 is H, C_1 - C_{20} -alkyl, cycloalkyl, benzyl or OR^6 , where
 R^6 is H, C_1 - C_{20} -alkyl, cycloalkyl or benzyl,
 R^2 , R^3 , R^4 and R^5 are independently C_1 - C_{10} -alkyl,
 n is a natural number greater than 1, and

the piperidine derivatives attached to R are identical or different with regard to the substituents, meaning R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 .

2. A process as claimed in claim 1, wherein the piperidine derivatives attached to R are identical with regard to the substituents, meaning R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 .
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein R^1 is H.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the R^2 , R^3 , R^4 and R^5 substituents on any one piperidine derivative are identical.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

15

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein R² on any one piperidine derivative is methyl.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein n is 2.
- 5 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein R⁷ is selected from the group consisting of -(NHR⁹), carboxyl and carboxylic acid derivatives, R⁹ being H, alkyl having from 1 to 8 carbon atoms, cycloalkyl having from 3 to 10 carbon atoms or alkylene having from 2 to 20 carbon atoms.
- 10 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein R is a group of the formula
- NH -R⁸ - NH -
15 where R⁸ is alkylene having from 1 to 20 carbon atoms.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein R is
- NH - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - NH - .
- 20 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the polymerizing is carried out in the presence of at least one pigment.
11. The use of a compound (I) as set forth in any of claims 1 to
25 10 for preparing polyamides.
12. A polyamide obtainable by a process as claimed in any of claims 1 to 10.
- 30 13. The use of a polyamide as claimed in claim 12 for preparing filaments, fibers, films, sheetlike structures and moldings.
14. Filaments, fibers, films, sheetlike structures and moldings comprising a polyamide as claimed in claim 12.

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 69/00, C08K 5/3435	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48949 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01794 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 1999 (18.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 12 135.0 20. März 1998 (20.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREINER, Ulrike [DE/DE]; Spessartstrasse 7, D-68642 Bürstadt (DE). JULIUS, Manfred [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 13a, D-67117 Limburgerhof (DE). NEUBERG, Rainer [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 9, D-67125 Dammstadt-Schauernheim (DE). WEISS, Robert [DE/DE]; Triftweg 25, D-67281 Kirchheim (DE). WILMS, Axel [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 25, D-67256 Weisenheim (DE). HU, Harry, Y. [US/US]; 15 Spring Cove Court, Arden, NC 28704 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> <div style="text-align: right; font-size: 1.5em;"> 48876 060202 </div>
(54) Title: INHERENTLY LIGHT- AND HEAT-STABILIZED POLYAMIDES WITH IMPROVED WET FASTNESS (54) Bezeichnung: INHÄRENT LICHT- UND HITZESTABILISIERTE POLYAMIDE MIT VERBESSERTER NASSECHTHEIT		
<div style="text-align: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} R^2 \quad R^3 \\ \quad \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ R^5 \quad R^4 \end{array} \right]$ </div> <div style="text-align: center;"> $\text{N}-R^1$ </div> </div> <div style="text-align: right; margin-top: -40px;">(I)</div> </div>		
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing polyamides, characterized in that the polymerisation of starting monomers or starting oligomers is carried out in the presence of at least one compound of formula (I), where R is a functional group R⁸ which has 1 to 4 identical or different amide-forming groups R⁷; R¹ is H, C₁-C₂₀ alkyl, cycloalkyl, benzyl, OR⁶ where R⁶ is H, C₁-C₂₀ alkyl, cycloalkyl, benzyl; R², R³, R⁴, R⁵ independently of each other are C₁-C₁₀ alkyl; n is a natural number greater than 1, and the piperidine derivatives linked to R are identical to or different from the substituents, that is R¹, R², R³, R⁴ and R⁵. Said polyamides can be used to produce thread, fibres, films, flat structures and moulded bodies.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird, wobei R eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt, R¹ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit R⁶ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, R², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, n eine natürliche Zahl größer 1 bedeutet und wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden werden, unterschiedlich oder gleich sind. Die Polyamide können zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden.</p>		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

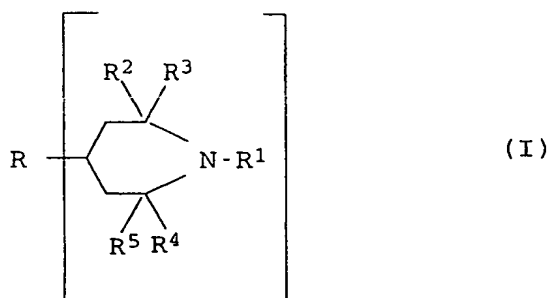
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide mit verbesserter Naßechtheit

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von mindestens einer Verbindung der Formel (I) durchgeführt wird, wobei



25

R eine funktionelle Gruppe R^8 , die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R^7 trägt,
 R^1 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR^6 mit
 R^6 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl
 n eine natürliche Zahl größer 1
 35 bedeutet und

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und R^5 verstanden werden, unterschiedlich oder gleich sind.

40

Ferner betrifft sie nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten.

45

2

Die Herstellung von Polyamide, u.a. auch von Polyamid 6 und Polyamid 66, durch Polymerisation bzw. Polykondensation von entsprechenden Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren ist allgemein bekannt (Adolf Echte, Handbuch der technischen
5 Polymerchemie, VCH Weinheim, 1993, S. 553).

Die Anwendungseigenschaften, wie Hitzebeständigkeit, Lichtbeständigkeit, Anfärbbarkeit, Beständigkeit gegen das Auswaschen von Farbe (Farb-Naßecktheit), solcher Polyamide ist für viele
10 Anwendungen unbefriedigend.

So können sich z.B. Probleme bei der Anfärbung durch chemische Veränderungen (oxidativ/thermische Schädigungen) der Polymere bei Hitze-fixier-(Heat Setting-) prozessen von Teppichfäden oder
15 textilen Flächengebilden ergeben. Diese Probleme können endlose oder geschnittene Fäden (Stapelfasern) betreffen.

Es ist bekannt, den Polyamiden Stabilisatoren zur Verbesserung dieser Eigenschaften zuzusetzen. Ein derartiger Zusatz kann vor,
20 während oder nach der Polymerisation erfolgen, z.B. auch erst während der Verarbeitung.

Werden die Stabilisatoren dem Polyamid beigemischt und nicht an die Polymerkette gebunden, können sie aus dem Polymeren
25 auswandern, verdampfen oder ausgewaschen werden, so daß sich die Wirksamkeit der Stabilisierung in unerwünschter Weise vermindert und Verunreinigungen an die Umgebung (Luft, Färbebad, Reinigungsbäder) abgegeben werden können. So beschreibt DE-A-39 01 717 die Verbesserung der Anfärbbarkeit von Polyamiden durch Zugabe
30 geringer Mengen mindestens einer Amino- oder Iminoverbindung mit einer Cycloalkyl-, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppierung im Molekül.

Die Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivaten, die in
35 4-Position eine amidbildende Gruppe und in 1-Position gegebenenfalls substituiert sein können, während der Polymerisation bzw. Polykondensation ist beispielsweise in WO 95/28443, DE-A-44 13 177, WO 97/05189 und WO 97/13800 beschrieben. Die Verwendung dieser Stabilisatoren führt zu einer Verringerung der
40 Polymerisations- bzw. Polykondensationsgeschwindigkeit und damit einer Verteuerung der Herstellkosten für die Polyamide durch eine reduzierte Raum-Zeit-Ausbeute. Zudem ist die Naßecktheit solcher Polyamide unbefriedigend.

45 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur

3

Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile vermeiden.

5

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fäden, Fasern, 10 Folien, Flächengebilde und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, gefunden.

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, 15 die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyanthantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide 20 tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenyleneisophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylene-terephthalamid 25 (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

30 Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. 35 Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als 40 Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

45 Als Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere zur Herstellung von Polyamiden eignen sich beispielsweise

4

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminosäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 5 Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

- mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipin-
15 säure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

- mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie
25 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 30 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

- mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
35

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 40 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

- mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipin-
45 säure,

5

- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- 5 mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- 10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- 15 mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 25 mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,
- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- 35 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 40 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 45

6

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams ,

5 wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere.

10

Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den

15 terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.

In der Verbindung der Formel (I) stellt R eine funktionelle Gruppe dar, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R^7 trägt.

20

Als R kommen C_1 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{18} - aromatische, vorzugsweise aliphatische ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe R^8 in Betracht, die die 1-4 amidbildenden Gruppen R^7 tragen.

25

Die Kohlenwasserstoffe R^8 können funktionelle Gruppen, wie Ethergruppen, nichtamidbildende Amingruppen oder Säuregruppen, wie Phosphonsäure-, Phosphorsäure-, vorzugsweise Sulfonsäure-Gruppen oder deren Derivate, vorzugsweise Salze, insbesondere Alkali-

30 salze, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze, tragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt R^8 eine C_1 - bis C_{20} - Alkylengruppe, insbesondere eine Hexamethylengruppe, dar, die außer R^7 keine

35 weiteren funktionellen Gruppen aufweist.

Als amidbildende Gruppe R^7 kommen $-(NHR^9)$, wobei R^9 H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen

40 darstellt, eine Carboxylgruppe, eine Carboxyl-Derivat-Gruppe oder vorzugsweise $-(NH)-$ in Betracht. Trägt R mehrere Gruppen R^7 , so können diese Gruppen unterschiedlich oder vorzugsweise gleich sein.

45 Als R^1 kommen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder eine Gruppe OR^6 , wobei R^6 eine Alkylgruppe mit 1

7

bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder vorzugsweise Wasserstoff darstellt, in Betracht. Ein besonders bevorzugter Rest R^1 ist Wasserstoff.

5

Geeignete Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 sind unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Ethyl-Gruppen, insbesondere Methylgruppen. Die Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

10

Als Index n kommen natürliche Zahlen größer als 1 in Betracht, wie 2, 3, 4, 5, und 6, vorzugsweise 2, 3 und 4, insbesondere 2.

Die mit R verknüpften Piperidin-Derivate können gleich oder
15 unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Als Verbindung (I) kann eine chemische Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen eingesetzt werden.

20 Als besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) kommt 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-hexan in Betracht. Diese Verbindung sowie deren Herstellung ist allgemein bekannt und beispielsweise über Aldrich Chemical Company, Inc. kommerziell erhältlich.

25

Die Verbindung der Formel (I) wird den Ausgangsmonomeren oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt und wird durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen R^7 an das Polyamid gebunden. Die sekundären Aminogruppen der Piperidin-
30 Ringsysteme reagieren dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Durch die chemische Bindung der Verbindung (I) an oder in ein Polyamid gemäß erfindungsgemäßem Verfahren werden erfindungsgemäß Polyamide mit den eingangs erwähnten vorteilhaften Eigenschaften
35 erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit den Vorteil, daß ein ansonsten für das Einmischen von Verbindungen zur Verbesserung der Eigenschaften reiner Polyamide benötigter gesonderter Verfahrensschritt nicht mehr erforderlich ist. Hiermit entfallen Probleme bzw. Qualitätsminderungen, wie sie
40 beim Einmischen solcher Verbindungen nach oberflächlicher Aufbringung auf das Polymergranulat, durch Unverträglichkeit, Viskositätsabbau, Auswandern, Verdampfen oder Auswaschen dieser Verbindungen oder Beanspruchungen, wie sie beim Konfektionieren auftreten, entstehen können.

45

Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere in Gegenwart der Verbindung (I) wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation von Caprolactam in Gegenwart einer Verbindung (I) beispielsweise nach den in DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467 und Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, S. 546-554 beschriebenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz in Gegenwart einer Verbindung (I) kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere 444-446) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z.B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen. Grundsätzlich können Verbindung (I) und Ausgangsmonomere getrennt oder als Gemisch dem Reaktor zugeführt werden. Vorzugsweise führt man die Verbindung (I) nach einem vorgegebenen Menge-/Zeit-Programm zu.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung (I) den Ausgangsmonomeren in einer Menge von 0,015 bis 0,4 Mol-%, vorzugsweise 0,025 bis 0,25 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids zugesetzt. Diese Mengenangabe bezieht sich beispielsweise bei der Herstellung von Polyamid 6 auf 1 Mol Caprolactam oder bei der Herstellung von Polyamid 66 auf 0,5 Mol AH-Salz.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Verbindung (I) mit mindestens einem der üblichen Kettenregler kombiniert. Geeignete Kettenregler sind beispielsweise aliphatische und aromatische Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure, aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäuren, vorzugsweise Sebacinsäure und Dodecandisäure, insbesondere Adipinsäure und Azelainsäure, aliphatische C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, aromatische Dicarbonsäuren wie Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, vorzugsweise Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, monofunktionelle Amine und bifunktionelle Amine, vorzugsweise Hexamethyldiamin oder Cyclohexyldiamin sowie Gemische solcher Säuren und Gemische solcher Amine. Hierbei werden die Kettenreglerkombination und die angewandten Mengen u.a. nach den gewünschten Polymereigenschaften, wie Viskosität oder Endgruppengehalt ausgewählt. Verwendet man Dicarbonsäuren als Kettenregler, so setzt man vorzugsweise die Kettenregler in einer Menge von 0,06 bis 0,6 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Mol-%, jeweils bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppe des Polyamids, ein.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung wird die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden. Durch die Verwendung einer Verbindung (I) (auch als Kettenregler-Bestandteil) werden die Eigenschaften des Polymers deutlich verbessert gegenüber einem Polymeren, das nur Pigment und keine Verbindung (I) oder nur Pigment und eines der eingangs erwähnten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivate enthält.

Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind dabei Fäden, die aus Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam, durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min erhalten werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamide erhaltenen Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper können vielseitig verwendet werden, beispielsweise als Textilbekleidung oder Teppichfasern.

Beispiele

Die relative Viskosität der Polyamide wurde in 1%iger Lösung (1 g/100 ml) in konzentrierter Schwefelsäure (96 Gew.-%) bei 25°C bestimmt.

Die Bestimmung des Endgruppengehalts wurde als acidimetrische Titration durchgeführt. Die Amino-Endgruppen wurden in einer Lösung in Phenol/Methanol 70:30 (Gewichtsteile) mit Perchlorsäure titriert. Die Carboxyl-Endgruppen wurden in einer Lösung in Benzylalkohol mit Kalilauge titriert.

Zur Bestimmung der Farb-Naßechtheit wurden Fäden zu Strickstücken verarbeitet, anschließend hitzefixiert, gefärbt, mit Farbstofffixiermittel behandelt und getrocknet. Die Bestimmung der Farbechtheit erfolgte gemäß ISO-E01:1994 (Wasserechtheit, schwer).

Die Hitzefixierung erfolgte im Spannrahmen bei 196°C für 45 sek. Das Strickstück wurde dann angefärbt in heißem Wasser (98°C) mit einem Gemisch aus 2,53 Gew.-% Telon-Echtrot AF3G 150% (entsprechend 3,8 % Acid Red 151) und 0,50 Gew.-% Acid Rhodamin B

10

400% (entsprechend 2 % Acid Red 52) bei pH 3,5. Zur Verbesserung der Farbstofffixierung wurde das Strickstück in einer Lösung von 2 Gew.-% Mesitol NBS bei 77°C in Wasser für 30 min behandelt und anschließend mit Wasser ausgespült. Nach dem Trocknen wurde der
5 Farbechtheitstest durchgeführt. Dazu wurde eine Probe des Gewebes angefeuchtet und zwischen zwei ungefärbte Standardgewebe gelegt. Der Stapel aus den drei Gewebelagen wurde mit einem Normgewicht beschwert und für 4h bei 37°C temperiert. Die Beurteilung der Echtheit erfolgte durch Vergleich der Farbtiefen der
10 angeschmutzten Begleitgewebe mit einer Standard Graustufen-Skala.

Die UV-Stabilität der Garne wurde gemäß DIN 54004 (ISO 105 B 02) nach 14 tägiger Belichtungszeit und anschließender Messung der Restfestigkeit im Vergleich zu einer unbehandelten Probe
15 ermittelt.

Zur Ermittlung der Thermofixierstabilität wurde ein Probestrang zu 5 g für 120 sek in einem auf 185°C vorgeheizten Wärmeschrank gelagert. Anschließend wurde die Reißfestigkeit des Garns im
20 Vergleich zu einem unbehandelten Faden ermittelt und als Restreißfestigkeit [%] angegeben.

Das Kondensationspotential wurde bestimmt aus dem Produkt der kondensationsfähigen AEG und Carboxylendgruppen.
25

Herstellung der Polyamide (a)

In einem 360 l Kessel wurde eine Mischung aus 100 kg Caprolactam, 15 kg Wasser und den Zusätzen gemäß Tabelle 1 (Mengenangabe in
30 Gew.-% bez. auf Caprolactam) innerhalb von 2 Stunden auf 260°C aufgeheizt. Nach dem Entspannen innerhalb von 90 min wurde 45 min bei 260°C nachkondensiert.

Das Produkt wurde anschließend granuliert, in jeweils zwei
35 Portionen in einem 100 l Kessel mit 100 l Wasser bei 100°C dreimal jeweils 5 Stunden extrahiert und im Taumeltrockner unter Stickstoff bei 160°C getrocknet.

Die Verspinnung der Polymere erfolgte auf einer Schnellspinnanlage (Ems-Inventa AG) bei 270°C und 5040 m/min Spulgeschwindigkeit im H4S-Verfahren im Titer 44f12 (rund). Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 4300 m/min (Duo 1), das Streckverhältnis 1 : 1,28 (Duo 2 = 5500 m/min) und die Fadenspannung vor dem Wickler betrug 3 cN. Die Dampfkammer wurde mit 3 bar Prozeßdampf betrieben, und der
45 Präparationsgehalt des Garns lag bei 0,8 %. Die Garne wiesen

11

folgende Eigenschaften auf: Dehnung 42 %, Festigkeit 5,2 cN/dtex, Kochschrumpf 14 %.

Die Eigenschaften der Polyamide sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.
5 Die erfindungsgemäßen Polyamide zeigen gegenüber den Vergleichs-Polyamiden eine verbesserte Licht- und Hitzestabilität sowie eine verbesserte Naßecktheit.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Zusatz	Terephthalsäure	4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin	1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-hexan
Beispiel 1	0,6	-/-	0,7
Beispiel 2	0,6	-/-	0,5
Vergleichsbeispiel 1	0,5	0,3	-/-

Tabelle 2

Produkt	RV	AEG	CEG	KP	UV-Stabi.	Thermofixierstabi.	Farb-Naßechth.
Bsp. 1	2,47	71	74	2945	79	90	4,4
Bsp. 2	2,38	63	87	2440	74	75	3,7
Vgl. 1	2,43	41	77	1925	73	73	3,6

RV	Relative Viskosität
AEG	Amino-Endgruppengehalt in meq/kg
5 CEG	Carboxyl-Endgruppengehalt in meq/kg
KP	Kondensationspotential
UV-Stabi.	UV-Stabilität, Resthöchstzugkraft in %
Thermofixierstabi.	Thermofixierstabilität, Restzugkraft in %
Farb-Naßechth.	Naßechtheit, AATCC Gray Scale

10

Herstellung der Polyamide (b)

Die Mischungen gemäß Tabelle 3 wurden in einem Glasrohr unter Stickstoff-Atmosphäre eingeschmolzen. Das verschlossene Rohr

15 wurde auf 260°C erhitzt in den Reaktionszeiten gemäß Tabelle 4. Die Produkte wiesen die RV-Werte gemäß Tabelle 4 auf.

Tabelle 3

20

Bsp. 3	Vgl. 2
50 g Caprolactam	50 g Caprolactam
0,285 g Terephthalsäure	0,285 g Terephthalsäure
25 ml Wasser	25 ml Wasser
25 0,140 g 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)-hexan (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)	0,354 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)

Tabelle 4

30

Reaktionszeit [h]	Bsp. 3, RV	Bsp. 3, AEG	Vgl. 2, RV	Vgl. 2, AEG
0,5	1,20		1,24	
1,5	1,78		1,81	
35 3	1,98		2,01	
6	1,99		2,08	
9	2,1	108	2,08	70

40

Herstellung der Polyamide (c)

In einem 1Liter Autoklaven wurde eine Mischung gemäß Tabelle 5 innerhalb von 1 Stunde auf 270°C. Nach dem Entspannen innerhalb von 45 Minuten wurde 60 Minuten bei 260°C nachkondensiert. Das Produkt wurde anschließend granuliert, mit Wasser extrahiert und

45 bei 80°C getrocknet. Es wurden die Ergebnisse gemäß Tabelle 6 ermittelt.

Tabelle 5

	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 4
5	300 g Caprolactam	300 g Caprolactam	300 g Caprolactam
	30 g Wasser	30 g Wasser	30 g Wasser
	1,68 g Terephthalsäure	1,68 g Terephthalsäure	1,68 g Terephthalsäure
10	0,84 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)	1,68 g 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (0,4 mol-% bez. auf Caprolactam)	2,1 g 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)-hexan (0,2 mol-% bez. auf Caprolactam)

15 Tabelle 6

Vgl. 3, RV	Vgl. 4, RV	Bsp. 4, RV
2,40	2,32	2,47

- 20 Eine Verdopplung des Regler-Gehalts bei Vgl. 4 gegenüber Vgl. 3, d.h. eine Verdopplung der Anzahl der sterisch gehinderten Amino-gruppen im Polymer, verlangsamt den Aufbau des Molekulargewichts und erniedrigt das Nachkondensationspotential solcher Produkte.
- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Polymer besteht die Möglichkeit, ohne Verringerung des Nachkondensationspotentials die doppelte Anzahl an sterisch gehinderten Aminoendgruppen einzuführen.

30

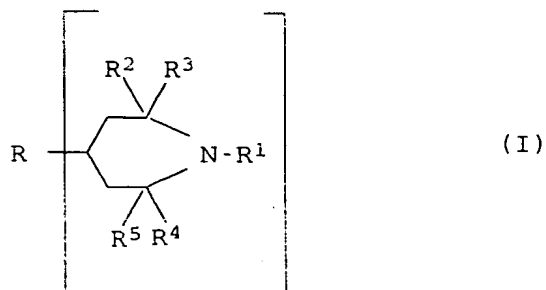
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch
 5 gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren
 oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von mindestens einer
 Verbindung der Formel (I)



- R eine funktionelle Gruppe R^8 , die 1-4
 gleiche oder
 unterschiedliche amidbildende Gruppen R^7
 25 trägt,
 R^1 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR^6
 mit
 R^6 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl
 R^2, R^3, R^4, R^5 unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl
 30 n eine natürliche Zahl größer 1
 bedeutet und

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich
 der Substituenten, unter denen R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 verstan-
 35 den werden, unterschiedlich oder gleich sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die mit R verknüpften Pipe-
 ridin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen
 R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 verstanden werden, gleich sind.
 40
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei R^1 H ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die an einem Pi-
 peridin-Derivat befindlichen Substituenten R^2, R^3, R^4 und R^5
 45 gleich sind.

16

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei ein Substituent R^2 an einem Piperidin-Derivat eine Methyl-Gruppe ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei n gleich 2 ist.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei R^7 ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus $-(NHR^9)$, wobei R^9 H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate.
- 10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei R eine Gruppe der Formel
- 15 - NH - R^8 - NH -
- mit R^8 Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei R die Gruppe
- 20 - NH - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - NH - ist.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man die Polymerisation bzw. Polykondensation in Gegenwart von mindestens einem Pigment durchführt.
- 25 11. Verwendung einer Verbindung (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Polyamiden.
12. Polyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
- 30 13. Verwendung eines Polyamids gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern.
14. Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper,
- 35 enthaltend ein Polyamid gemäß Anspruch 12.

40

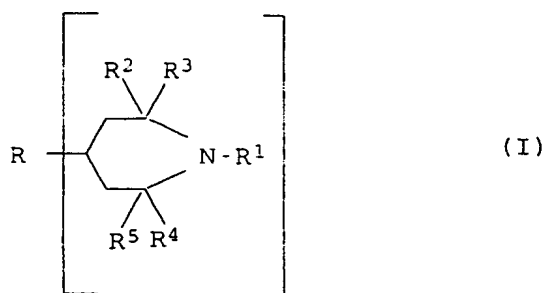
45

Inhärent licht- und hitzestabilisierte Polyamide mit verbesserter Naßechtheit

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren in Gegenwart von
10 mindestens einer Verbindung der Formel (I)

15



20

25 durchgeführt wird, wobei

- | | |
|---|--|
| R | eine funktionelle Gruppe R ⁸ , die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R ⁷ trägt, |
| 30 R ¹ | H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR ⁶ mit |
| R ² , R ³ , R ⁴ , R ⁵ | R ⁶ H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl |
| n | unabhängig voneinander C ₁ -C ₁₀ -Alkyl |
| 35 | eine natürliche Zahl größer 1 bedeutet und |

wobei die mit R verknüpften Piperidin-Derivate hinsichtlich der Substituenten, unter denen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ verstanden
40 werden, unterschiedlich oder gleich sind.

Die Polyamide können zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden.

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: tional Application No

PCT/EP 99/01794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G69/00 C08K5/3435

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91 03511 A (SANDOZ) 21 March 1991 (1991-03-21) claims 1,2,9; examples 1-3,6,9,11,15,23,35 ---	1,11-14
A	DE 43 03 138 A (SANDOZ) 11 August 1994 (1994-08-11) page 2, line 30 - line 50 page 3, line 16 - line 18 ---	1,11
A	DE 32 33 953 A (HÜLS AG) 15 March 1984 (1984-03-15) page 5, line 20 - line 25 ---	1,11
A	WO 97 49751 A (BASF) 31 December 1997 (1997-12-31) claims 1,3 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 1999

Date of mailing of the international search report

11/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ernational Application No
PCT/EP 99/01794

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 332 761 A (PENNWALT CORP.) 20 September 1989 (1989-09-20) claims 1,15	1
A	US 4 234 700 A (RODY ET AL.) 18 November 1980 (1980-11-18) column 8, line 30 - line 33 column 11, paragraph 6	1,11
X	column 13, line 2 - column 14, line 3	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01794

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9103511	A	21-03-1991	DE 3930089 A	21-03-1991
			DE 3932912 A	11-04-1991
			BG 61860 B	31-07-1998
			CN 1045109 A, B	05-09-1990
			DE 69007092 D	07-04-1994
			DE 69007092 T	21-07-1994
			DE 69025963 D	25-04-1996
			DE 69025963 T	21-11-1996
			DE 69032665 D	22-10-1998
			DE 69032665 T	25-02-1999
			EP 0379470 A	25-07-1990
			EP 0461206 A	18-12-1991
			EP 0618256 A	05-10-1994
			ES 2087141 T	16-07-1996
			ES 2120545 T	01-11-1998
			HK 34797 A	27-03-1997
			JP 2265966 A	30-10-1990
			JP 4501881 T	02-04-1992
			TR 28862 A	23-09-1997
			US 5470921 A	28-11-1995

DE 4303138	A	11-08-1994	NONE	

DE 3233953	A	15-03-1984	NONE	

WO 9749751	A	31-12-1997	DE 19625287 A	02-01-1998

EP 332761	A	20-09-1989	US 5013777 A	07-05-1991
			AU 2734088 A	29-06-1989
			CA 1328870 A	26-04-1994
			JP 2001765 A	08-01-1990
			US 5162405 A	10-11-1992

US 4234700	A	18-11-1980	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01794

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G69/00 C08K5/3435

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 91 03511 A (SANDOZ) 21. März 1991 (1991-03-21) Ansprüche 1,2,9; Beispiele 1-3,6,9,11,15,23,35 ---	1,11-14
A	DE 43 03 138 A (SANDOZ) 11. August 1994 (1994-08-11) Seite 2, Zeile 30 - Zeile 50 Seite 3, Zeile 16 - Zeile 18 ---	1,11
A	DE 32 33 953 A (HÜLS AG) 15. März 1984 (1984-03-15) Seite 5, Zeile 20 - Zeile 25 ---	1,11
A	WO 97 49751 A (BASF) 31. Dezember 1997 (1997-12-31) Ansprüche 1,3 ---	1
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 332 761 A (PENNWALT CORP.) 20. September 1989 (1989-09-20) Ansprüche 1,15 ---	1
A	US 4 234 700 A (RODY ET AL.) 18. November 1980 (1980-11-18) Spalte 8, Zeile 30 - Zeile 33 Spalte 11, Absatz 6	1,11
X	Spalte 13, Zeile 2 - Spalte 14, Zeile 3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01794

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9103511 A	21-03-1991	DE 3930089 A	21-03-1991
		DE 3932912 A	11-04-1991
		BG 61860 B	31-07-1998
		CN 1045109 A, B	05-09-1990
		DE 69007092 D	07-04-1994
		DE 69007092 T	21-07-1994
		DE 69025963 D	25-04-1996
		DE 69025963 T	21-11-1996
		DE 69032665 D	22-10-1998
		DE 69032665 T	25-02-1999
		EP 0379470 A	25-07-1990
		EP 0461206 A	18-12-1991
		EP 0618256 A	05-10-1994
		ES 2087141 T	16-07-1996
		ES 2120545 T	01-11-1998
		HK 34797 A	27-03-1997
		JP 2265966 A	30-10-1990
		JP 4501881 T	02-04-1992
		TR 28862 A	23-09-1997
		US 5470921 A	28-11-1995
DE 4303138 A	11-08-1994	KEINE	
DE 3233953 A	15-03-1984	KEINE	
WO 9749751 A	31-12-1997	DE 19625287 A	02-01-1998
EP 332761 A	20-09-1989	US 5013777 A	07-05-1991
		AU 2734088 A	29-06-1989
		CA 1328870 A	26-04-1994
		JP 2001765 A	08-01-1990
		US 5162405 A	10-11-1992
US 4234700 A	18-11-1980	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)